

553,191

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年11 月11 日 (11.11.2004)

PCT

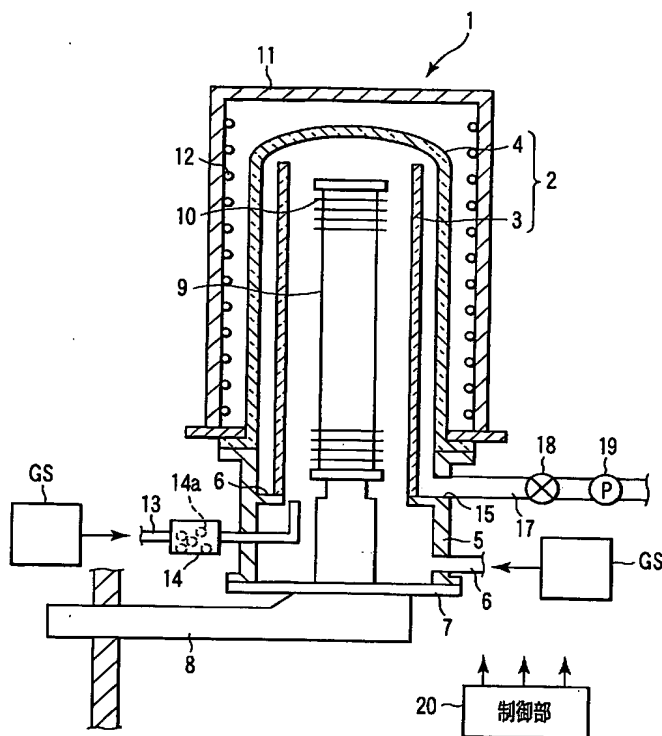
(10) 国際公開番号
WO 2004/097920 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/312, 21/316, 21/31 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005627 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菱屋 晋吾 (HISHIYA, Shingo) [JP/JP].
(22) 国際出願日: 2004 年4 月20 日 (20.04.2004) (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(30) 優先権データ: 特願2003-121586 2003 年4 月25 日 (25.04.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING ORGANOSILOXANE COATING FILM

(54) 発明の名称: オルガノシロキサン膜の処理方法及び装置



(57) Abstract: A method for treating an organosiloxane coating film which has a first process of transporting a substrate (W) provided with a coating film of a chemical fluid based on a polysiloxane having an organic functional group into a reaction chamber (2), and a second process of subjecting the substrate (W) to the heat treatment in the reaction chamber (2) to heat the coating film, wherein the second process comprises a temperature setting step of heating the inside of the reaction chamber (2) to a treatment temperature, and a supply step of supplying a heating gas to the reaction chamber (2) having the treatment temperature, while activating the heating gas in a gas activation section (14).

(57) 要約: オルガノシロキサン膜を処理する方法は、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板 (W) を反応室 (2) 内に搬入する工程と、反応室 (2) 内で基板 (W) に対して熱処理を行って塗布膜を焼成する工程とを含む。熱処理は、反応室 (2) 内を加熱して処理温度に設定する温度設定工程と、処理温度に設定された反応室 (2) 内に、反応室 (2) 外に配設されたガス活性化部 (14) で焼成用ガスを活性化しながら供給する供給工程とを含む。

WO 2004/097920 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

オルガノシロキサン膜の処理方法及び装置

技術分野

本発明は、ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板に対して熱処理を行って塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する方法及び装置に関する。

背景技術

L S I の高速化に伴い、層間絶縁膜には、その比誘電率を低くすることが求められている。低誘電率の層間絶縁膜としてオルガノシロキサン膜が知られている。オルガノシロキサン膜を形成する場合、例えば、被処理基板である半導体ウエハ上に、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が、スピncerコーティングによって形成される。次に、ウエハに対して熱処理（焼成処理）が行われ、塗布膜が焼成される。

例えば、特開 2 0 0 1 - 3 0 8 0 8 9 号公報は、このようなオルガノシロキサン膜を形成する方法を開示する。この方法では、塗布膜の焼成処理は、例えば、4 0 0 ℃～4 5 0 ℃の温度で、約 3 0 分行われる。また、有機官能基の分解を防ぐため、焼成処理は窒素雰囲気下で行われる。

特開 2 0 0 3 - 1 5 8 1 2 6 号公報（公開日 2 0 0 3 年 5 月 3 0 日）は、オルガノシロキサン膜を形成する改良された方法を開示する。この方法では、焼成処理において、アンモニアと水との混合ガス、酸化二窒素ガス、または水素ガスが

触媒ガスとして使用される。これにより、処理温度を300℃～400℃に下げることが可能となる。

発明の開示

本発明は、低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜を得ることができるオルガノシロキサン膜の処理方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板を反応室内に搬入する工程と、

前記反応室内で前記被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、
を具備し、前記熱処理は、

前記反応室内を加熱して処理温度に設定する温度設定工程と、

前記処理温度に設定された前記反応室内に、前記反応室外に配設されたガス活性化部で焼成用ガスを活性化しながら供給する供給工程と、
を具備する。

本発明の第2の視点は、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記被処理基板を収納する反応室と、

前記反応室内の温度を調整する温度調整部と、

前記反応室内に焼成用ガスを供給するガス供給部と、
前記反応室外に配設された前記焼成用ガスを活性化するガス活性化部と、
前記反応室内を排気する排気部と、
前記温度調整部、前記ガス供給部、前記ガス活性化部、及び前記排気部を制御する制御部と、
を具備する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施形態に係る縦型熱処理装置を示す縦断側面図。

図 2 は、焼成用ガスとしてアンモニアガスを使用した場合の焼成温度（熱処理温度）と形成された膜の比誘電率との関係を示す図。

図 3 は、焼成用ガスとして酸化二窒素ガスを使用した場合の焼成温度（熱処理温度）と形成された膜の比誘電率との関係を示す図。

発明を実施するための最良の形態

L S I の多層配線化及び微細化に伴い、層間絶縁膜には、低誘電率特性の他に、処理温度の低温化が求められている。これは、多層になると、既に形成された膜が、その後の熱処理による熱履歴を繰り返し受けてしまうので、その熱履歴をできるだけ低減するためである。また、半導体製造技術分野では、処理時間の短縮化が常に求められている。しかし、処理温度を低くしたり、処理時間を短くしたりすると、塗布膜の熱処理が十分に行われず、低誘電率の層間絶縁膜が得られ

なくなるおそれがある。

具体的には、ポリシロキサン系の薬液を用いた場合、処理温度を低くし且つ処理時間を短くすると、次のような理由から、絶縁膜について低誘電率が得られにくい。即ち、焼成処理（熱処理）は、塗布液を塗布した状態で存在する（ $-SiOH$ ）同士を反応させて（ $-Si-O-Si-$ ）を生成しようとするものである。塗布膜に与える熱エネルギーが少ないと、塗布膜全体に亘ってこの反応が十分に行き渡らない。このため、（ $-SiOH$ ）が膜中に多く残存し、低誘電率が得られない。

以下に、このような知見に基づいて構成された本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明の実施形態に係るバッチ式縦型熱処理装置を示す縦断側面図である。図1に示すように、この熱処理装置1は、長手方向が垂直方向に向けられた略円筒状の反応管（反応室）2を具備する。反応管2は、両端が開口した内管3と、内管3を覆うと共に内管3と一定の間隔を有するように形成された有天井の外管4とから構成された二重管構造を有する。内管3及び外管4は、耐熱材料、例えば、石英により形成される。

外管4の下方には、筒状に形成されたステンレス鋼（SUS）からなるマニホールド5が配設される。マニホールド5は、外管4の下端と気密に接続される。内管3は、マニホールド5の内壁から突出すると共に、マニホールド5と一体に形成された支持リング6に支持される。

マニホールド 5 の下方には蓋体 7 が配置され、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 は上下動可能に構成される。ポートエレベータ 8 により蓋体 7 が上昇すると、マニホールド 5 の下端部のポートが閉鎖される。

蓋体 7 には、例えば、石英からなるウエハポート 9 が載置される。ウエハポート 9 は、塗布膜が形成された半導体ウエハ 10（被処理基板）が、垂直方向に所定の間隔をおいて複数枚収容可能に構成される。塗布膜は、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液をスピンコーティングすることにより半導体ウエハ 10 に形成される。この塗布膜を熱処理装置 1 により熱処理（焼成）することにより、半導体ウエハ 10 に、層間絶縁膜、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンからなる絶縁膜のように低誘電率の絶縁膜が形成される。

反応管 2 の周囲には、反応管 2 を取り囲むように断熱体 11 が配設される。断熱体 11 の内壁面には、例えば、抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ 12 が配設される。この昇温用ヒータ 12 により反応管 2 の内部が所定の温度に加熱され、この結果、半導体ウエハ 10 が所定の温度に加熱される。

マニホールド 5 の側面には、反応管 2 内に焼成用ガスを導入する焼成用ガス導入管 13 が挿通される。焼成用ガス導入管 13 は、ガス供給部 GS 内において、マスフローコントローラ（図示せず）等を介して、所定の焼成用ガス供給源（図示せず）に接続される。焼成用ガスとして、例えば、アンモニアガス、酸化二窒素ガス、酸化窒素ガス、水素ガス、アル

ゴンガス、窒素ガスが使用される。

例えば、図 1 に示すように、焼成用ガス導入管 1 3 は、支持リング 6 より下方（内管 3 の下方）のマニホールド 5 の側面に挿通される。焼成用ガス導入管 1 3 は、マニホールド 5 内で上方に折り曲げられ、内管 3 内を下方から臨むように配設される。なお、図 1 では焼成用ガス導入管 1 3 を一つだけ描いているが、実際には複数本配設される。

また、マニホールド 5 の側面には、パージガスを供給するパージガス供給管 1 6 が接続される。パージガス供給管 1 6 は、ガス供給部 G S 内において、マスフローコントローラ（図示せず）等を介して、所定のパージガス供給源（図示せず）に接続される。パージガスとしては、例えば、窒素等の不活性ガスが使用される。

焼成用ガス導入管 1 3 には、焼成用ガスを活性化させる活性化部 1 4 が配設される。活性化部 1 4 は、熱、プラズマ、光、触媒等により焼成用ガスを活性化させる装置であり、例えば、加熱手段、プラズマ発生手段、光分解手段、触媒活性化手段を具備する。本実施形態では、活性化部 1 4 は、焼成用ガスを活性化可能な温度、例えば 500～2000℃、望ましくは 700～1000℃に加熱する加熱装置からなる。焼成用ガス供給源から供給された焼成用ガスは、加熱装置（活性化部 1 4）により加熱されて活性化され、この活性化された焼成用ガスが反応管 2 内に供給される。

活性化部 1 4 は、励起媒体のエネルギーと触媒の作用との協働により焼成用ガスを活性化する構成とすることができる。

例えば、触媒は、タングステン、白金、酸化チタンからなる。この場合、焼成用ガスが触媒に接触した状態で、熱、光、及びプラズマからなる群から選択された媒体のエネルギーを付与されて活性化される。図 1 に示す加熱装置型の活性化部 14 と触媒とを組み合わせる場合は、図 1 に仮想線で示すように、加熱室内に触媒のペレット 14a 等を充填した構造とすることができる。

ガス配管 13、16 よりも上方で、マニホールド 5 の側面には排気口 15 が形成される。排気口 15 は支持リング 6 より上方に配置され、反応管 2 内の内管 3 と外管 4 との間に形成された空間に連通する。内管 3 で発生した排ガス等は、内管 3 と外管 4 との間の空間を通過して排気口 15 に排気される。

排気口 15 には排気管 17 が気密に接続される。排気管 17 には、その上流側から、バルブ 18 と、真空ポンプ 19 とが配設される。バルブ 18 は、その開度を調整して、反応管 2 内の圧力を所定の圧力に制御する。真空ポンプ 19 は、排気管 17 を介して反応管 2 内のガスを排気すると共に、反応管 2 内の圧力を調整する。なお、排気管 17 には、トラップ、スクラバー（図示せず）等が配設される。反応管 2 から排気された排ガスは、無害化された後、熱処理装置 1 外に排気される。

また、ボートエレベータ 8、昇温用ヒータ 12、焼成用ガス導入管 13、焼成部 14、ページガス供給管 16、バルブ 18、及び真空ポンプ 19 は、制御部 20 によって制御される。制御部 20 は、マイクロプロセッサ、プロセスコントロ

ーラ等から構成される。熱処理装置 1 の各部の温度、圧力等が測定され、制御部 20 に伝達される。制御部 20 は、測定データに基づいて、上記各部に制御信号等を出し、熱処理装置 1 の各部を、所定のレシピ（タイムシーケンス）に従って制御する。

次に、以上のように構成された熱処理装置 1 を用いた熱処理方法について説明する。本実施形態では、オルガノシロキサン膜の処理を例に説明する。概略的には、被処理基板である半導体ウエハ上に、有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が、スピンコーティングによって形成される。次に、ウエハに対して熱処理（焼成処理）が行われ、塗布膜が焼成される。

まず、半導体ウエハ上に、ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が、例えばスピンコーティングにより塗布され且つ乾燥されることにより形成される。この薬液は、メチル基（ $-\text{CH}_3$ ）、フェニル基（ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ）及びビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含む。

ポリシロキサンは、加水分解性基を有するシラン化合物を触媒の存在下または非存在下にて加水分解し、縮合したものである。加水分解性基を有するシラン化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー *n* -プロポキシシラン、メチルトリー *i s o* -プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニ

ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*s-o-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*s*e-c-ブトキシシラン、テトラ-*t*e-r-t-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等を好ましい例として挙げることができる。

加水分解の際使用できる触媒としては酸、キレート化合物、アルカリ等が挙げられるが、特にアンモニア、アルキルアミン等のアルカリが好ましい。

ポリシロキサン分子量は、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量で、10万～1,000万、好ましくは10万～900万、より好ましくは20万～800万である。5万未満では、十分な比誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、1,000万より大きい場合は、塗膜の均一性が低下する場合がある。

ポリシロキサン系の薬液は、下記式を満たすものであることがより好ましい。

$0.9 \geq R/Y \geq 0.2$ (Rはポリシロキサン中のメチル基、フェニル基またはビニル基の原子数を示し、YはSiの原子数を示す)

ポリシロキサン系の薬液(塗布液)は、上記ポリシロキサ

ンを有機溶媒に溶解したものである。この場合に用いられる具体的な溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、及びエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。またこの塗布液には、ポリシロキサン以外にも界面活性剤、熱分解性ポリマー等の任意成分を必要に応じて添加してもよい。

上述のような塗布膜が形成されたウエハWに対して、熱処理装置1において次のような手順で熱処理が行われる。以下の説明において、熱処理装置1を構成する各部の動作は、制御部20によりコントロールされる。

まず、昇温用ヒータ12により、反応管2内を所定の焼成温度、例えば250℃～400℃に加熱する。一方、ポートエレベータ8により蓋体7を下げた状態で、塗布膜が形成された半導体ウエハ10を収容したウエハポート9を蓋体7上に載置する。次に、ポートエレベータ8により蓋体7を上昇させ、半導体ウエハ10を反応管2内にロードする。これにより、半導体ウエハ10を反応管2の内管3内に収容すると共に、反応管2を密閉する。

反応管2を密閉した後、バルブ18の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて反応管2内のガスを排出し、反応管2内の減圧を開始する。反応管2内のガスの排出は、反応管2内の圧力を所定の圧力になるまで行う。

反応管2内が所定の圧力で安定した後、ガス供給部GS内の焼成用ガス供給源から所定量の焼成用ガスを焼成用ガス導入管13に供給する。焼成用ガス導入管13に供給された焼

成用ガスは、加熱装置（活性化部 14）に供給され、これを通過する間に 700～1000℃に加熱されて活性化される。この活性化された焼成用ガスは、焼成用ガス導入管 13 から、焼成温度に加熱された反応管 2 内に連続的に供給される。この状態で、半導体ウエハ 10 の塗布膜が所定時間加熱され、塗布膜の焼成（熱処理）が行われる。これにより、半導体ウエハ 10 に層間絶縁膜（オルガノシロキサン膜）が形成される。

活性化された焼成用ガスが供給された状態で、半導体ウエハ 10 の塗布膜の焼成（熱処理）が行われるので、塗布膜の焼成反応が促進される。このため、熱処理温度を従来の 400℃～450℃より低くしても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。塗布膜の焼成温度としては、従来の熱処理温度よりも低い、400℃以下の温度、例えば、250℃～400℃であることが好ましい。なお、熱処理温度が 250℃より低くなると、活性化された焼成用ガスを用いても、焼成反応が十分に進行しないおそれがある。

また、熱処理時間を短くしても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。熱処理時間としては、例えば、5分以上であればよい。ただし、熱処理時間が長いと、下層側の膜に対する熱履歴の問題が生じるおそれがある。このため、熱処理時間は 60 分以内であることが好ましい。

再び、熱処理方法の工程の説明に戻り、次に、バルブ 18

の開度を制御しつつ、真空ポンプ 19 を駆動すると共に、ページガス供給管 16 から所定量の窒素を供給して、反応管 2 内のガスを排気管 17 に排出する。なお、反応管 2 内のガスを速く、且つ確実に排出するために、反応管 2 内のガスの排出及び窒素の供給を複数回繰り返すサイクルページを行うことが好ましい。続いて、反応管 2 内の圧力を常圧に戻し、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を下降させることにより、半導体ウエハ 10 をアンロードする。

本実施形態の効果を確認するため、異なる条件で形成された層間絶縁膜の比誘電率を測定する実験を行った。具体的には、塗布膜が形成された半導体ウエハ 10 を、熱処理装置 1 を用いて熱処理（焼成）する際、焼成用ガスを反応管 2 に供給する直前に活性化する場合と活性化しない場合とを比較した。焼成用ガスを活性化する 2 つの実施例において、焼成用ガスとして、アンモニアガス、酸化二窒素ガスを夫々使用した。焼成用ガスを活性化しない 3 つの比較例において、焼成用ガスとして、窒素ガス、アンモニアガス、酸化二窒素ガスを夫々使用した。

いずれの場合も、反応管 2 内の圧力 13、3 kPa（100 Torr）、熱処理温度 300℃、熱処理時間 30 分、焼成用ガスの供給量を 0.5 リットル／分とした。塗布膜は、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液を半導体ウエハ 10 にスピニングすることにより形成した。塗布膜を熱処理することにより得られた層間絶縁膜にアルミニウム或いはアルミニウムと銅とが混合された電極パタ

ーンを形成してサンプルを作成した。このサンプルの層間絶縁膜の比誘電率を、100kHzの周波数で、LCRメータを用いてCV法により測定した。

図2は、焼成用ガスとしてアンモニアガスを使用した場合の焼成温度（熱処理温度）と形成された膜の比誘電率との関係を示す図である。図2はまた、活性化されていない窒素ガス（従来用いられているもの）を使用した場合のデータも併せて示す。図2に示すように、焼成用ガスとして活性化されたアンモニアガスを用いた場合、活性化されていない窒素ガスや活性化されていないアンモニアガスを用いた場合に比べ、低い焼成温度でも低誘電率の層間絶縁膜を形成することができた。

例えば、活性化されたアンモニアガスを用いて300℃の焼成温度で焼成した場合に形成される層間絶縁膜の比誘電率は、活性化されていない窒素ガスを用いて420℃の焼成温度で焼成した場合に形成される層間絶縁膜の比誘電率とほぼ同じであった。このことから、本実施形態の熱処理方法に従ってアンモニアガスを用いることにより、塗布膜の焼成温度を300℃まで低くしても、従来と同様の比誘電率を有する層間絶縁膜が得られることが確認された。このように、塗布膜の焼成温度を低くしても低誘電率を有する層間絶縁膜を得ることができるのは、活性化された焼成用ガスが供給された状態で半導体ウエハ10の塗布膜の焼成が行われるので、塗布膜の焼成反応を促進することができるためである。

図3は、焼成用ガスとして酸化二窒素ガスを使用した場合

の焼成温度（熱処理温度）と形成された膜の比誘電率との関係を示す図である。図3はまた、活性化されていない窒素ガス（従来用いられているもの）を使用した場合のデータも併せて示す。図3に示すように、焼成用ガスとして活性化された酸化二窒素ガスを用いた場合、活性化されていない窒素ガスや活性化されていない酸化二窒素ガスを用いた場合に比べ、低い焼成温度でも低誘電率の層間絶縁膜を形成することができた。

例えば、活性化された酸化二窒素ガスを用いて300℃の焼成温度で焼成した場合に形成される層間絶縁膜の比誘電率は、活性化されていない窒素ガスを用いて420℃の焼成温度で焼成した場合に形成される層間絶縁膜の比誘電率とほぼ同じであった。このことから、本実施形態の熱処理方法に従って酸化二窒素ガスを用いることにより、塗布膜の焼成温度を300℃まで低くしても、従来と同様の比誘電率を有する層間絶縁膜が得られることが確認された。

なお、層間絶縁膜の比誘電率に対する圧力の影響を調べたところ、圧力を変化させても比誘電率に実質的な差異が見られないことが確認された。

焼成用ガスの好ましい供給量は、熱処理装置1の大きさ、半導体ウエハ10の搭載枚数等によって異なる。例えば、8インチサイズの半導体ウエハ10の最大搭載枚数が170枚であるウエハポート9を使用する熱処理装置の場合、焼成用ガスの供給量は、0.01リットル/分～10リットル/分であることが好ましく、0.1リットル/分～2リットル/

分であることが更に好ましい。

以上説明したように、本実施形態によれば、活性化された焼成用ガスが供給された状態で、半導体ウエハ10の塗布膜の焼成が行われるので、塗布膜の焼成反応を促進することができる。このため、熱処理温度を低くしても、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

なお、本発明は、上記の実施形態に限られず、種々の変形、応用が可能である。以下、本発明に適用可能な実施形態について説明する。

上記実施形態では、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液をスピンコーティングして半導体ウエハ10に塗布膜を形成し、形成した塗布膜を焼成することにより層間絶縁膜を形成する。上述のように、有機官能基を有するポリシロキサンを含む塗布液としては、例えば、有機官能基を有するポリシロキサンが有機溶媒に溶解された溶液が使用される。また、この溶液中に、界面活性剤等の任意成分が添加されていてもよい。このように形成された層間絶縁膜としては、例えば、ポーラスーメチルシルセスキオキサン（ポーラスーMSQ：Porous-Methyl Silsesquioxane）やMSQがある。ポーラスーMSQからなる層間絶縁膜には、例えば、20nm以下の分子若しくは原子サイズの空孔が形成される。

上記実施形態では、焼成用ガスとしてアンモニアガスまたは酸化二窒素ガスを使用する。しかし、焼成用ガスは、焼成反応に悪影響を与えることなく、焼成反応を促進可能なガスであればよい。例えば、焼成用ガスとして、酸化窒素ガス、

水素ガス、アルゴンガス、窒素ガスを使用することもできる。

上記実施形態では、活性化部 14 として加熱装置を使用する。しかし、活性化部 14 は、焼成用ガスを活性化できるものであればよい。例えば、活性化部 14 として、プラズマ発生手段、光分解手段、触媒活性化手段、これらの組み合わせを使用することができる。

上記実施形態では、反応管 2 が内管 3 と外管 4 とから構成された二重管構造のバッチ式縦型熱処理装置が使用される。本発明はまた、内管 3 を有しない単管構造のバッチ式熱処理装置に適用することもできる。本発明は更に、枚葉式の熱処理装置に適用することもできる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、基板上に形成されたポリシロキサン系の塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を形成するにあたり、低い熱処理温度でも低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、
有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配
設された被処理基板を反応室内に搬入する工程と、

前記反応室内で前記被処理基板に対して熱処理を行って前
記塗布膜を焼成する工程と、
を具備し、前記熱処理は、

前記反応室内を加熱して処理温度に設定する温度設定工程
と、

前記処理温度に設定された前記反応室内に、前記反応室外
に配設されたガス活性化部で焼成用ガスを活性化しながら供
給する供給工程と、
を具備する。

2. 請求の範囲 1 に記載の方法において、
前記処理温度は 250℃～400℃である。

3. 請求の範囲 1 に記載の方法において、
前記ガス活性化部において、前記焼成用ガスは熱、光、プ
ラズマ、または触媒により活性化される。

4. 請求の範囲 1 に記載の方法において、
前記焼成用ガスは、アンモニアガス、酸化二窒素ガス、酸
化窒素ガス、水素ガス、アルゴンガス、及び窒素ガスからな
る群から選択される。

5. 請求の範囲 1 に記載の方法において、
前記ガス活性化部において、前記焼成用ガスは触媒に接触
した状態で、熱、光、及びプラズマからなる群から選択され

た媒体のエネルギーを付与されることにより活性化される。

6. 請求の範囲 5 に記載の方法において、

前記触媒は、タングステン、白金、酸化チタンからなる群から選択される。

7. 有機官能基を有するポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された被処理基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記被処理基板を収納する反応室と、

前記反応室内の温度を調整する温度調整部と、

前記反応室内に焼成用ガスを供給するガス供給部と、

前記反応室外に配設された前記焼成用ガスを活性化するガス活性化部と、

前記反応室内を排気する排気部と、

前記温度調整部、前記ガス供給部、前記ガス活性化部、及び前記排気部を制御する制御部と、
を具備する。

8. 請求の範囲 7 に記載の装置において、

前記ガス活性化部において、前記焼成用ガスは熱、光、プラズマ、または触媒により活性化される。

9. 請求の範囲 7 に記載の装置において、

前記焼成用ガスは、アンモニアガス、酸化二窒素ガス、酸化窒素ガス、水素ガス、アルゴンガス、及び窒素ガスからなる群から選択される。

10. 請求の範囲 7 に記載の装置において、

前記ガス活性化部において、前記焼成用ガスは触媒に接触した状態で、熱、光、及びプラズマからなる群から選択された媒体のエネルギーを付与されることにより活性化される。

1 1 . 請求の範囲 1 0 に記載の装置において、

前記触媒は、タングステン、白金、酸化チタンからなる群から選択される。

1 2 . 請求の範囲 7 に記載の装置において、

前記制御部は、前記熱処理において、

前記反応室内を加熱して処理温度に設定する温度設定工程と、

前記処理温度に設定された前記反応室内に、前記反応室外に配設されたガス活性化部で焼成用ガスを活性化しながら供給する供給工程と、

を実行するように設定される。

1 3 . 請求の範囲 7 に記載の装置において、

前記処理温度は 2 5 0 .℃ ～ 4 0 0 .℃ である。

1 / 3

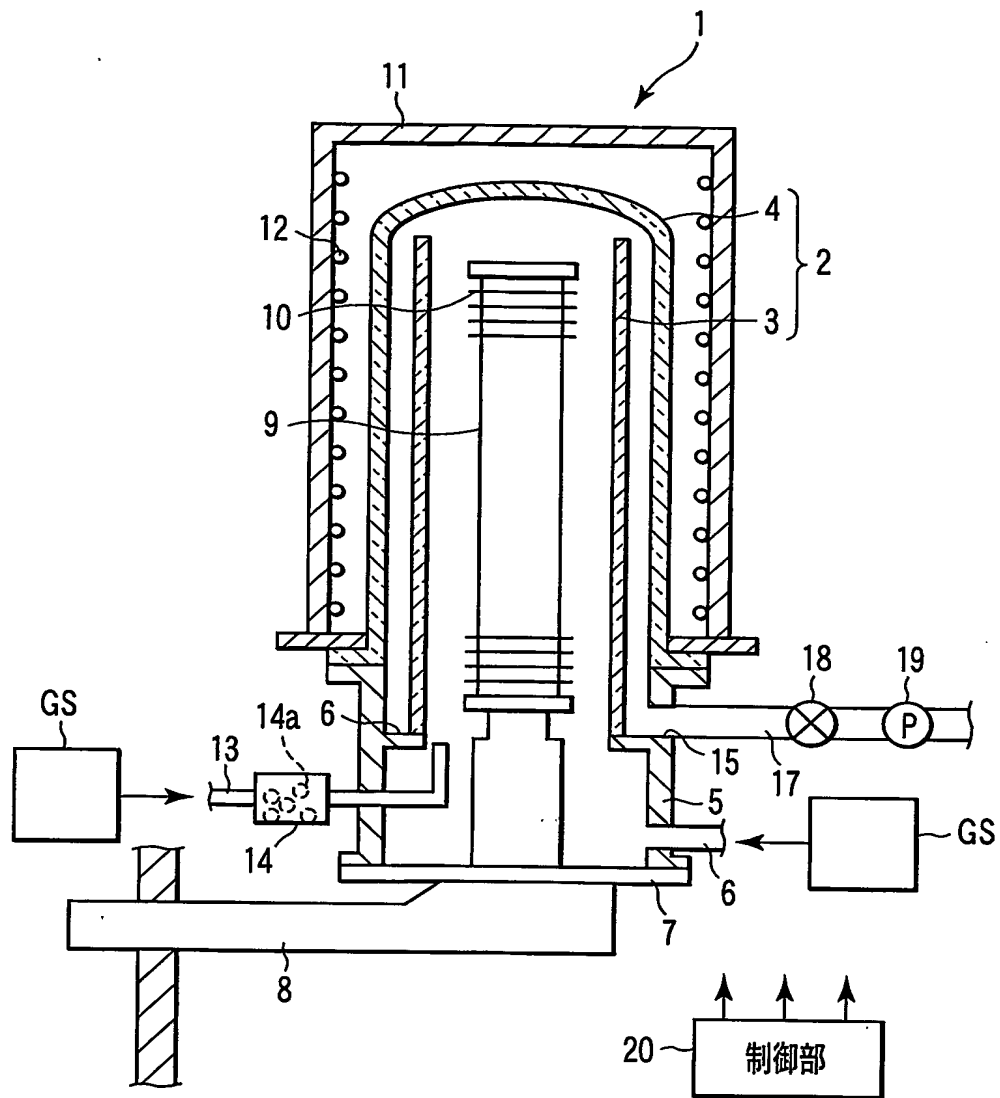


FIG. 1

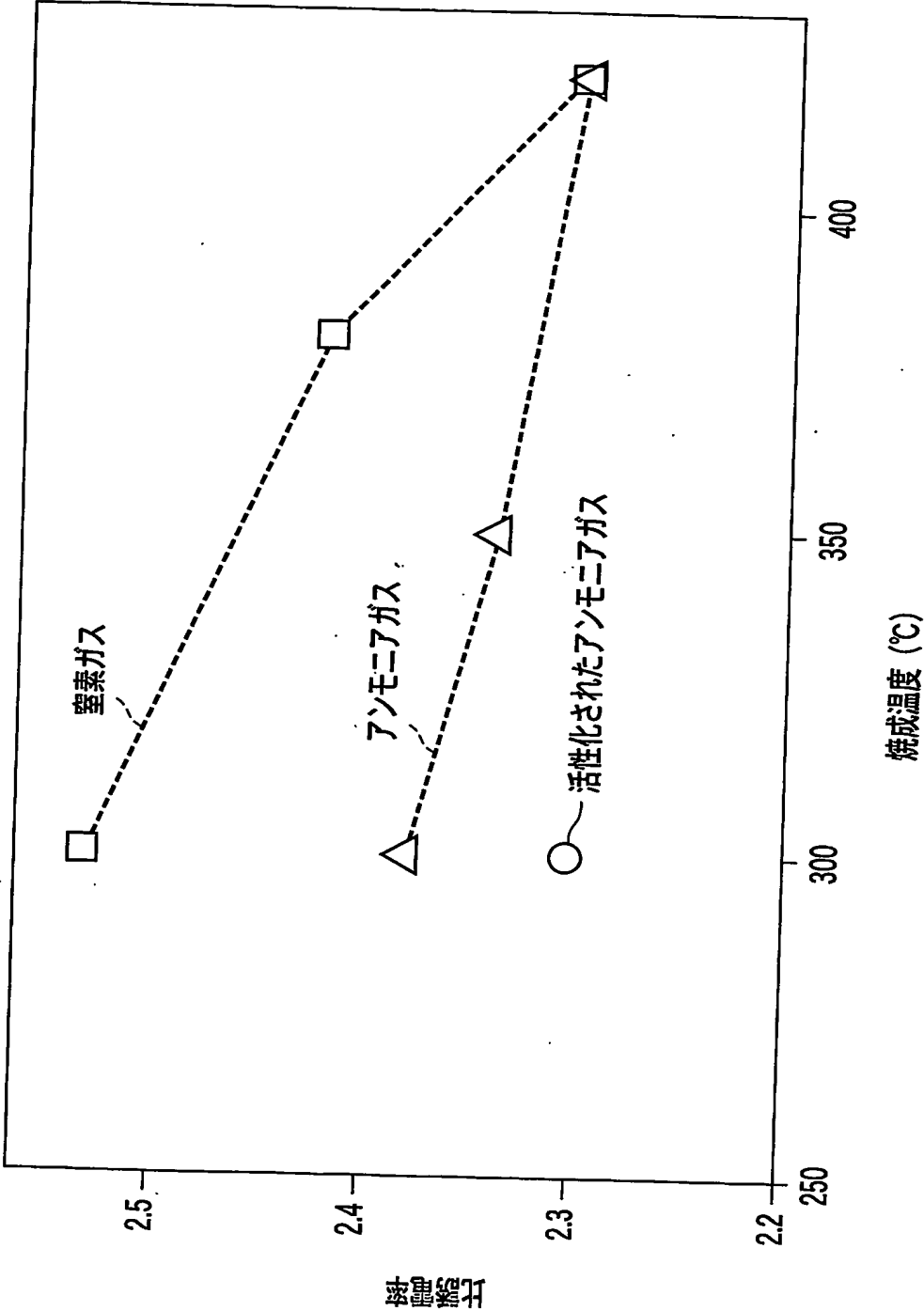


FIG.2

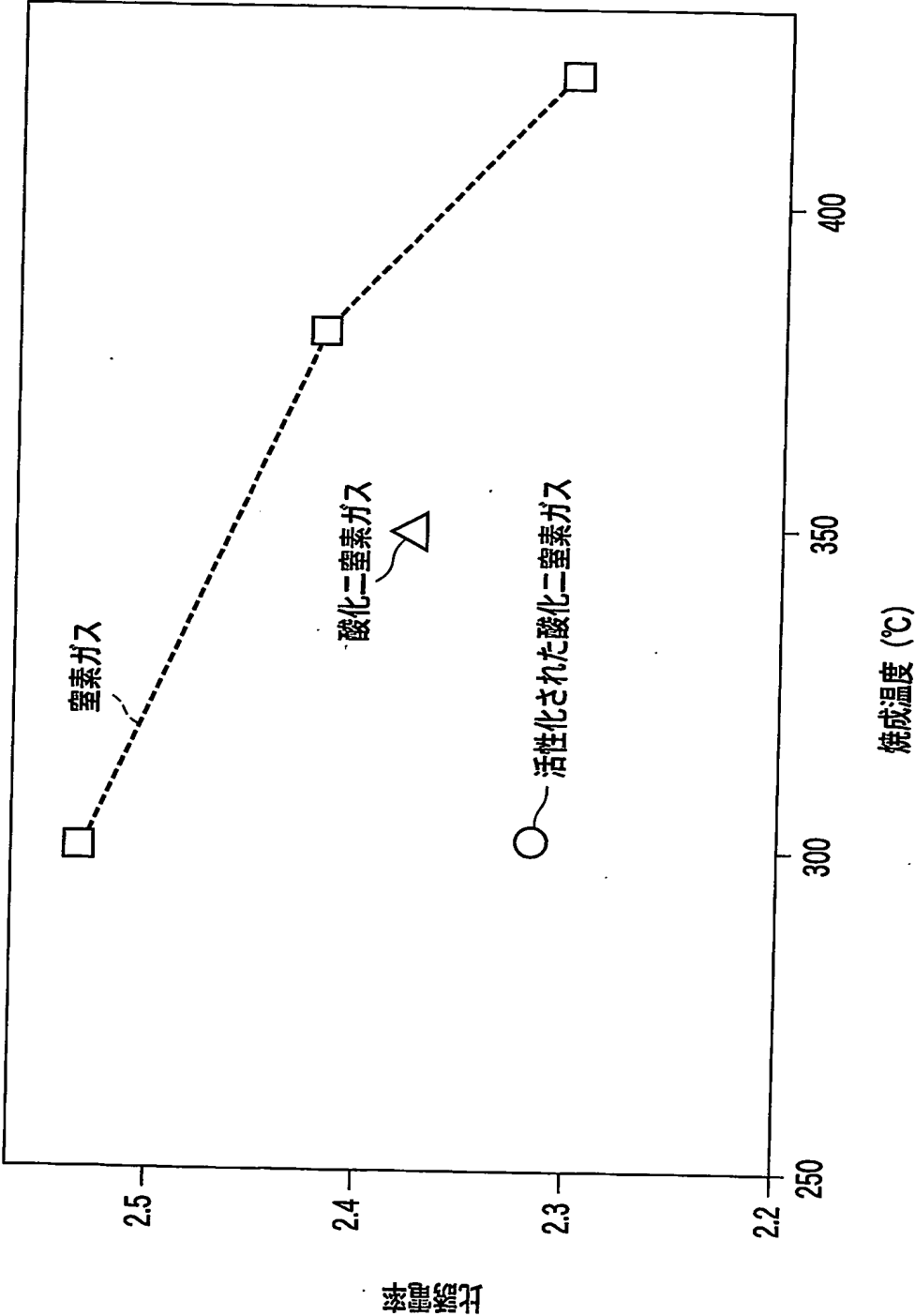


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/312, 21/316, 21/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/312-21/318, 21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-283520 A (Kawasaki Steel Corp.), 07 October, 1994 (07.10.94), (Family: none)	1-13
A	JP 7-115136 A (Hitachi, Ltd.), 02 May, 1995 (02.05.95), (Family: none)	1-13
A	JP 10-209144 A (Fujitsu Ltd.), 07 August, 1998 (07.08.98), (Family: none)	1-13
A	JP 2001-206710 A (JSR Corp.), 31 July, 2001 (31.07.01), (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2004 (27.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-283212 A (Dow Corning Corp.), 27 October, 1995 (27.10.95), & EP 677872 A1 & US 5547703 A	1-13
A	JP 5-6858 A (Tokyo Electron Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), & US 5225378 A	1-13
A	JP 8-125197 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 17 May, 1996 (17.05.96), & US 5840600 A	1-13
A	JP 5-295549 A (Hitachi, Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L21/312, 21/316, 21/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L21/312 - 21/318, 21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-283520 A (川崎製鉄株式会社) 1994. 10. 07 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 7-115136 A (株式会社日立製作所) 1995. 05. 02 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-209144 A (富士通株式会社) 1998. 08. 07 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 田中 永一

4 R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-206710 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 07. 31 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 7-283212 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1995. 10. 27 & EP 677872 A1 & US 5547703 A	1-13
A	JP 5-6858 A (東京エレクトロン株式会社) 1993. 01. 14 & US 5225378 A	1-13
A	JP 8-125197 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 1996. 05. 17 & US 5840600 A	1-13
A	JP 5-295549 A (株式会社日立製作所) 1993. 11. 09 (ファミリーなし)	1-13